

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



10868 U.S. PRO
09/911268
07/23/01

#5

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 100 36 057.2

Anmeldetag: 25. Juli 2000

Anmelder/Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen/DE

Bezeichnung: Flammwidrige Polycarbonat-Zusammen-
setzungen

IPC: C 08 L, C 08 K, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 26. April 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Waller

Flammwidrige Polycarbonat-Zusammensetzungen

5 Die Erfindung betrifft flammwidrige Phosphatverbindungen enthaltende Polycarbonat-Zusammensetzungen und daraus hergestellte Formkörper.

10 Der Einsatz von Diphosphaten als Flammenschutzmittel für Polycarbonat-Zusammensetzungen ist bekannt und beispielsweise beschrieben in EP-A 0 363 608, EP-A 0 771 851 und EP-A 0 755 977. Problematisch beim Einsatz von Diphosphaten als Flammenschutzmittel ist die damit einhergehende Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften des Polycarbonats. Um ein ausgewogenes Eigenschaftsprofil zu erreichen, müssen daher in der Regel weitere Additive zugegeben werden.

15 Für bestimmte Anwendungen, die eine besonders hohe Hydrolysestabilität erfordern oder aufgrund des Werkzeug-Designs besonders wenig Werkzeugbelag bilden dürfen, werden Oligophosphate auf Basis Bisphenol-A als Flammenschutzmittel eingesetzt.

20 Aus der WO 99/07792 sind flammwidrige Polycarbonat-ABS-Zusammensetzungen bekannt, die zur Verbesserung der Spannungsrissbeständigkeit, Kerbschlagfähigkeit und Wärmeformbeständigkeit eine Additiv-Kombination aus einem Oligophosphat auf Basis Bisphenol-A sowie einer synergistisch wirkenden Menge eines oder mehrerer feinstteiliger anorganischer Materialien enthalten.

25 Aus der DE-A 198 53 105 sind ferner flammwidrige, mit Ppropfpolymerisat modifizierte Polycarbonat-Zusammensetzungen bekannt, die zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften Oligophosphate auf Bisphenol-A und spezielle über Massepolymerisation erhältliche Ppropfpolymerisate enthalten.

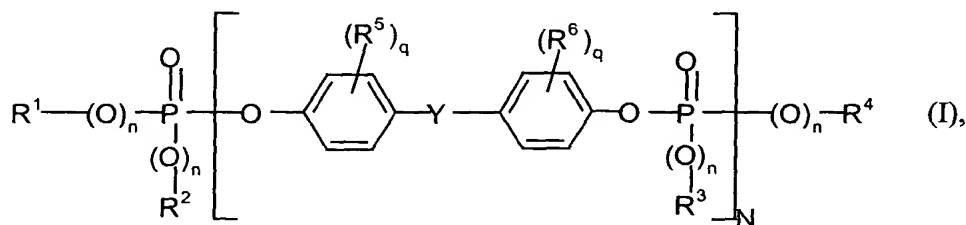
30 Nachteilig an diesen Polycarbonat-Zusammensetzungen ist insbesondere, dass die daraus hergestellten Formkörper bei dauerhafter thermischer Beanspruchung eine

zunehmende Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften erfahren. Darüber hinaus tritt eine Tendenz zur Vergilbung bei Wärmelagerung auf, was aus anwendungstechnischen und ästhetischen Gründen unerwünscht ist.

- 5 Aufgabe der Erfindung ist es, flammgeschützte Polycarbonat-Zusammensetzungen bereitzustellen, welche neben guten mechanischen Eigenschaften und hoher Wärmebeständigkeit ein deutlich verbessertes Langzeitverhalten (Erhalt von Eigenschaften bei thermischer Beanspruchung) aufweisen.
- 10 Es wurde nun gefunden, dass Polycarbonat-Zusammensetzungen, die spezielle Phosphorverbindungen mit einem geringen Gehalt an Isopropenylphenylphosphat, < etwa 1 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Phosphor-Verbindung, enthalten, das gewünschte Eigenschaftsprofil aufweisen.
- 15 Im Handel erhältliche Oligophosphate auf Bisphenol-A-Basis enthalten Isopropenylphenylphosphat (IPP) als Verunreinigung in einer Menge von bis zu etwa 10 Gew.-%. Diese Verunreinigung entsteht als Spaltprodukt bei der Synthese der genannten Oligophosphate, insbesondere bei hoher Temperatur und langer Reaktorverweildauer. Daneben kann sich das Spaltprodukt auch infolge unsachgemäßen
- 20 Transports und/oder Lagerung bilden.
- Überraschend wurde festgestellt, dass sich in kommerziell erhältlichen Oligophosphaten auf Bisphenol-A-Basis als Verunreinigung enthaltenes Isopropenylphenylphosphat ungünstig auf die Eigenschaften der mit den Oligophosphaten
- 25 als Flammenschutzmittel ausgerüsteten Polycarbonate bzw. Polyestercarbonate auswirkt. Ein zu hoher IPP-Gehalt wirkt sich insbesondere ungünstig auf die Nachbrennzeit, gemessen nach UL 94, sowie auf die Wärmeformbeständigkeit aus. Ferner führt ein zu hoher IPP-Gehalt bei länger andauernden thermischen Belastungen oder Wärmelagerung, die bei bestimmten Anwendungen auftreten können, z. B. 1500
- 30 Stunden bei 60°C oder 500 Stunden bei 80°C, zu einer Vergilbung der Polycarbonat-Zusammensetzungen bzw. zu schlechteren mechanischen Eigenschaften.

Diese Nachteile werden erfindungsgemäß dadurch vermieden, dass der IPP-Gehalt des als Flammenschutzmittel eingesetzten Oligophosphats auf weniger als etwa 1 Gew.-% begrenzt wird. Mit einem derartigen Flammenschutzmittel ausgerüstete Polycarbonate oder Polyestercarbonate weisen eine verbesserte Wärmeformbeständigkeit, ein verbessertes Nachbrennverhalten und eine geringere Tendenz zur Vergilbung bei Wärmelagerung auf.

Gegenstand der Erfindung sind daher Polycarbonat-Zusammensetzungen, insbesondere thermoplastische Polycarbonat-Zusammensetzungen, enthaltend Phosphor-Verbindungen der Formel (I)



worin

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , unabhängig voneinander gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 bis C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl substituiertes C_5 bis C_6 -Cycloalkyl, C_6 bis C_{10} -Aryl oder C_7 bis C_{12} -Aralkyl,

n unabhängig voneinander 0 oder 1,

q unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3 oder 4,

N 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,9 bis 2,5, insbesondere 1 bis 1,5 ist,

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander C₁ bis C₄-Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom bedeuten,

Y Isopropyliden bedeuten und

5

wobei die Zusammensetzung einen Gehalt an Isopropenylphenylphosphat von weniger als etwa 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als etwa 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als etwa 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der eingesetzten Phosphorverbindung, aufweist.

10

Bevorzugt enthalten die Zusammensetzungen 0,5 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 18 und insbesondere 2 bis 16 Gew.-% Phosphorverbindung (I) oder eine Mischung von Phosphorverbindungen (I).

15

Bevorzugt sind Zusammensetzungen, enthaltend

A) 40 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 95 Gew.-%, insbesondere 60 bis 90 Gew.-% aromatisches Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat

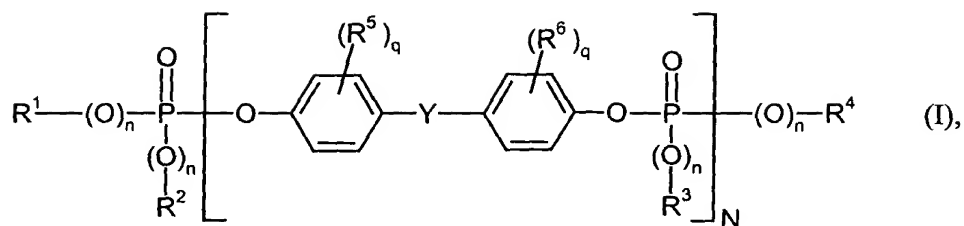
20

B) 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0,8 bis 40 Gew.-%, insbesondere 1 bis 30 Gew.-% Pflropfpolymerisat

C) 0 bis 45 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polymers, ausgewählt aus der Gruppe der Vinyl(co)polymerisate und Polyalkylenterephthalate,

25

D) 0,5 bis 20 Gew.-% Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I)



worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , Y , N und n die zuvor angegebene Bedeutung haben und

5

E) 0 bis 5 Gew.-% fluoriertes Polyolefin,

wobei sich die Mengen der Komponenten zu 100 addieren.

10 Nachfolgend werden die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeigneten Komponenten A (Polycarbonat oder Polyestercarbonat), B (Pfpolymerisat), C (Copolymerisat), D (Phosphorverbindung), E (fluorierte Polyolefine) näher beschrieben.

15 Komponente A

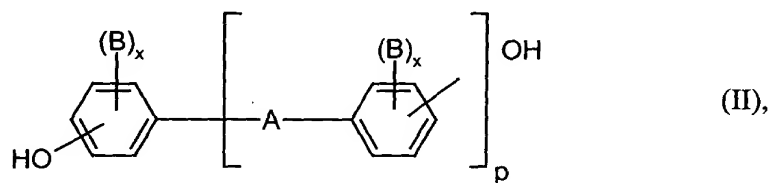
Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyestercarbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-A 14 95 626, DE-A 22 32 877, DE-A 27 03 376, DE-A 27 14 544, DE-A 30 00 610, DE-A 38 32 396; zur Herstellung aromatischer Polyestercarbonate z. B. DE-A 30 77 934.

25 Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt beispielsweise durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen, und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredi-

halogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen, und gegebenenfalls unter Verwendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispielsweise Triphenolen oder Tetraphenolen.

5

Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen Polyester carbonate sind vorzugsweise solche der Formel (II)

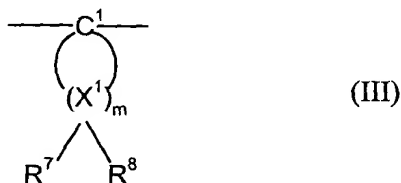


10 wobei

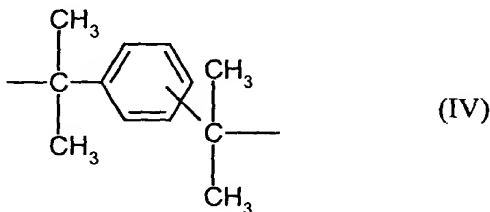
A eine Einfachbindung, C₁ bis C₅-Alkylen, C₂ bis C₅-Alkyliden, C₅ bis C₆-Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆ bis C₁₂-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,

15

oder ein Rest der Formel (III) oder (IV)



20



- B jeweils C₁ bis C₁₂-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom
- 5 x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,
- p 1 oder 0 sind, und
- 10 R⁷ und R⁸ für jedes X¹ individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁ bis C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
- X¹ Kohlenstoff und
- 15 m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, dass an mindestens einen Atom X¹, R⁷ und R⁸ gleichzeitig Alkyl sind.

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C₁ bis C₅-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C₅ bis C₆-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3.3.5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

30

Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

Die Diphenole können einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden und sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

5 Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate sind geeignete Kettenabbrecher beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-A 28 42 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzen-
10 den Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 mol-%, und 10 mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

15 Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte M_w , beispielsweise gemessen durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise ver-
20 zweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

25 Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäß einzusetzender Copolycarbonate gemäß Komponente A können auch 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen, Polydiorganosiloxane mit Hydroxyaryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind zum Beispiel aus der US
30 3 419 634 bekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die

Herstellung Polydiorganosiloxan enthaltender Copolycarbonate wird beispielsweise in der DE 33 34 782 beschrieben.

5 Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 mol-%, bezogen auf die Molsumme an Diphenol, anderen als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannten Diphenolen, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

10 Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyester-carbonate sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

15 Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1.

Bei der Herstellung von Polyester-carbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen, als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.

20 Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyester-carbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C₁ bis C₂₂-Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C₂ bis C₂₂-Monocarbonsäurechloride in Betracht.

25 Die Menge an Kettenabbrechern beträgt vorzugsweise jeweils 0,1 bis 10 mol-%, bezogen im Fall der phenolischen Kettenabbrecher auf mol Diphenol und im Fall von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrechern auf mol Dicarbonsäuredichlorid.

30 Die aromatischen Polyester-carbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein, insoweit wird auf die Offenbarung der DE-A 29 40 024 und DE-A 30 07 934 verwiesen.

5

Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretrichlorid, 1,4,5,8-Napthalintetracarbonsäuretrichlorid oder Pyromellithsäuretrichlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,4,4-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, 15 Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytriphenyl]-methylbenzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 mol-%, bezogen auf eingesetztes Diphenol, verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

20

In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 mol-%, insbesondere bis zu 80 mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

30

Die relative Lösungsviskosität (η_{rel}) der aromatischen Polycarbonate und Polyester-carbonate liegt bei 1,18 bis 1,4, vorzugsweise bei 1,2 bis 1,3, gemessen an Lösungen von 0,5 g Polycarbonat oder Polyester碳酸at in 100 ml Methylenchlorid-Lösung bei 25°C.

5

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyester碳酸ate können allein oder im beliebigen Gemisch untereinander eingesetzt werden.

Komponente B

10

Erfindungsgemäß einsetzbare Pfropfpolymerisate B umfassen z.B. Pfropfcopolymerisate mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen aus mindestens zwei der folgenden Monomeren erhältlich sind: Chloropren, Butadien-1,3, Isopropen, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente; also Polymerisate, wie sie z.B. in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 393-406 und in C.B. Bucknall, „Thougened Plastics“, Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben sind. Bevorzugte Polymerisate C sind partiell vernetzt und besitzen Gelgehalte von über 20 Gew.-%, vorzugsweise über 40 Gew.-%, insbesondere über 60 Gew.-%.

15

20

Insbesondere umfasst die Komponente B ein oder mehrere Pfropfpolymerisate von

B.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 90 Gew.-%, wenigstens eines Vinylmonomeren auf

25

B.2 95 bis 5, vorzugsweise 70 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfundlagen mit Glasübergangstemperaturen $< 10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $< 0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $< -20^{\circ}\text{C}$.

30

Die Pfropfgrundlage B.2 hat im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße (d_{50} -Wert) von 0,05 bis 5 μm , vorzugsweise 0,10 bis 0,6 μm , besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5, ganz besonders bevorzugt 0,20 bis 0,40 μm .

5 Monomere B.1 sind vorzugsweise Gemische aus

10 B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C_1 bis C_8)-Alkylester (wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und

15 B.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C_1 bis C_8)-Alkylester (wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

20 Bevorzugte Monomere B.1.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol, α -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B.1.2 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

25 Besonders bevorzugte Monomere sind Styrol (B.1.1) und Acrylnitril (B.1.2).

Für die Pfropfpolymerisate B geeignete Pfropfgrundlagen B.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen/Propylen und gegebenenfalls Dien, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke.

30

Bevorzugte Pfropfgrundlagen B.2 sind Dienkautschuke (z. B. auf Basis Butadien, Isopren etc.) oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z.B. gemäß B.1.1 und B.1.2), mit der Maßgabe, dass die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb $< 10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $< 0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $< -10^{\circ}\text{C}$ liegt.

Besonders bevorzugt ist reiner Polybutadienkautschuk.

10 Besonders bevorzugte Polymerisate B sind z.B. ABS-Polymerisate (Emulsions-, Masse- und Suspensions-ABS), wie sie z.B. in der DE-A 20 35 390 oder der DE-A 22 48 242 bzw. in Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 19 (1980), S. 280 ff. beschrieben sind. Der Gelanteil der Pfropfgrundlage B.2 beträgt vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% (in Toluol gemessen).

Die Pfropfcopolymerisate B werden durch radikalische Polymerisation, z.B. durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation, vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation oder Massepolymerisation hergestellt.

20 Besonders geeignete Pfropfkautschuke sind auch ABS-Polymerisate, die durch Redox-Initiierung mit einem Initiatorsystem aus organischem Hydroperoxid, Cumolhydroperoxid oder t-Butylhydroperoxid und Ascorbinsäure, gemäß der US-A 4 937 285 hergestellt werden.

25 Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfropfpolymerisaten B auch solche Produkte verstanden, die durch (Co)Polymerisation der Pfropfmonomere in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden und
30 bei der Aufarbeitung mit anfallen.

Geeignete Acrylatkautschuke gemäß B.2 der Polymerisate B sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf B.2 anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C₁ bis C₈-Alkylester, 5 beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C₁-C₈-alkylester, wie Chlorethylacrylat sowie Mischungen dieser Monomeren.

10 Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; 15 mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens drei 20 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole. Die Menge der vernetzten Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 25 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfgrundlage B.2.

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens drei ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pfropfgrundlage B.2 zu beschränken.

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfropfgrundlage B.2 dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl- C_1 - C_6 -alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als
5 Pfropfgrundlage B.2 sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

Weitere geeignete Pfropfgrundlagen gemäß B.2 sind Silikonkautschuke mit pfropfaktiven Stellen, wie sie in den DE-A 37 04 657, DE-A 37 04 655, DE-A 36 31 540
10 und DE-A 36 31 539 beschrieben werden.

Der Gelgehalt der Pfropfgrundlage B.2 wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).
15

Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.
20

Komponente C

Die Komponente C umfasst ein oder mehrere thermoplastische Vinyl-
(co)polymerisate C.1 und/oder Polyalkylenterephthalate C.2.
25

Geeignet sind als Vinyl(co)Polymerisate C.1 Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C_1 bis C_8)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind
30 (Co)Polymerisate aus

- 5 C.1.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-% Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁ bis C₈)-Alkylester wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und
- 10 C.1.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁ bis C₈)-Alkylester (wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).
- 15 Die (Co)Polymerisate C.1 sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.
- Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus C.1.1 Styrol und C.1.2 Acrylnitril.
- 20 Die (Co)Polymerisate gemäß C.1 sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation, herstellen. Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise Molekulargewichte M_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.
- 25 Die Polyalkylenterephthalate der Komponente C.2 sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, wie Dimethylestern oder Anhydriden, und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen sowie Mischungen dieser Reaktionsprodukte.
- 30 Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente Terephthalsäure-

reste und mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 mol.-%, bezogen auf die Diolkomponente Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 mol.-%, Reste anderer aromatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexandiessigsäure.

10

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten bis zu 20 mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 mol.-%, andere aliphatische Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatische Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Ethylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(β -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan, 2,2-Bis-(4- β -hydroxyethoxyphenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-A 24 07 674, DE-A 24 07 776, DE-A 27 15 932).

15
20

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen drei- oder vierwertiger Alkohole oder drei- oder vierbasischer Carbonsäuren, z.B. gemäß DE-A 19 00 270 und US 36 92 744, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit.

25

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol

30

und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

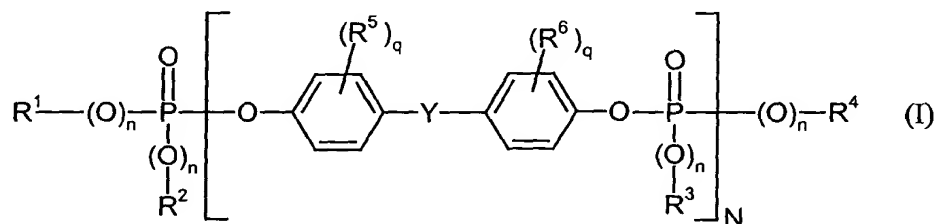
Mischungen von Polyalkylenterephthalaten enthalten 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, Polyethylenterephthalat und 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-%, Polybutylenterephthalat.

Die vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Grenzviskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,2 dl/g, gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gewichtsteile) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.

Die Polyalkylenterephthalate lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (s. z.B. Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff., Carl-Hanser-Verlag, München 1973).

15 **Komponente D**

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten als Flammenschutzmittel Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel(I),



in der die Reste die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Die erfindungsgemäß geeigneten Phosphorverbindungen gemäß Komponente D sind generell bekannt (siehe beispielsweise Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beistein, Bd. 6, S. 177).

Bevorzugte Substituenten R^1 bis R^4 umfassen Methyl, Butyl, Octyl, Chlorethyl, 2-Chlorpropyl, 2,3-Dibrompropyl, Phenyl, Kresyl, Cumyl, Naphthyl, Chlorphenyl, Bromphenyl, Pentachlorphenyl und Pentabromphenyl. Besonders bevorzugt sind

5 Methyl, Ethyl, Butyl, Phenyl und Naphthyl.

Die aromatischen Gruppen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können mit Halogen und/oder C_1 bis C_4 -Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie auch die bromierten und chlorierten

10 Derivate davon.

R^5 und R^6 bedeuten unabhängig voneinander vorzugsweise Methyl oder Brom.

Y steht für Isopropyliden.

15

n in der Formel (I) kann unabhängig voneinander 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

q kann 0, 1, 2, 3 oder 4 sein, vorzugsweise ist q 0, 1 oder 2.

20

N kann Werte von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,9 bis 2,5, insbesondere 1 bis 1,5 annehmen.

Als erfindungsgemäße Komponente D können auch Mischungen verschiedener

25 Phosphate eingesetzt werden. In diesem Fall ist N ein Durchschnittswert. In diesem Gemisch können auch von IPP verschiedene Monophosphorverbindungen, wie beispielsweise und bevorzugt Triphenylphosphat, Tricreylphosphat, enthalten sein.

Die mittleren N-Werte können bestimmt werden, indem mit einer geeigneten

30 Methode (Gaschromatographie (GC), High Pressure Liquid Chromatography (HPLC), Gelpermeationschromatographie (GPC)) die Zusammensetzung der

Phosphat-Mischung (Molekulargewichtsverteilung) bestimmt wird und daraus die Mittelwerte für N berechnet werden.

Wesentliches Merkmal der erfindungsgemäß einsetzbaren Phosphorverbindungen ist, dass sie einen Gehalt an Isopropenylphenylphosphat (IPP) von weniger als etwa 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-%, noch bevorzugter weniger als 0,2 Gew.-% aufweisen. Isopropenylphenylphosphat (IPP) bildet sich unter bestimmten Bedingungen (hohe Temperatur, lange Reaktorverweildauer) als Spaltprodukt bei der Synthese von Oligophosphaten der allgemeinen Formel (I). Bei der Herstellung der erfindungsgemäß einsetzbaren Phosphorverbindungen nach den oben genannten literaturbekannten Verfahren muss daher durch geeignete Reaktionsführung (z.B. niedrigere Temperatur, kurze Verweildauer im Reaktor) darauf geachtet werden, dass der IPP-Gehalt die genannten Werte nicht übersteigt. Andernfalls muss der Isopropenylphenylphosphatgehalt der einzusetzenden Phosphorverbindung vor deren Einsatz als Flammschutzmittel durch geeignete Reinigungs- bzw. Trennverfahren (z.B. Chromatographie oder Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln auf einen Wert < 1 Gew.-% verringert werden.

Komponente E

20

Als weitere Komponente können fluorierte Polyolefine zugesetzt werden.

Die fluorierten Polyolefine E sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C , in der Regel von über 100°C , Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser d_{50} von 0,05 bis 1 000, vorzugsweise 0,08 bis 20 μm . Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine E eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 . Bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484-494; "Fluoropolymers" von Wall, Wiley-Inter-

science, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623-654; "Modern
Plastics Encyclopedia", 1970-1971, Band 47, Nr. 10 A, Oktober 1970, Mc
Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastica Encyclopedia",
1975-1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10 A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite
5 27, 28 und 472 und US 3 671 487, US 3 723 373 und US 3 838 092).

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch
Polymerisation von Tetrafluorethylen in wässrigem Medium mit einem freie Radi-
kale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumper-
10 oxidisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm² und bei Temperaturen von 0 bis 200°C,
vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C, beispielsweise in der US
2 393 967 beschrieben. Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien
zwischen 1,2 und 2,3 g/cm³, die mittlere Teilchengröße zwischen 0,5 und 1 000 µm
liegen.

15 Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolyme-
risate mit mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 µm, vorzugsweise 0,08 bis
10 µm, und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm³ und werden vorzugsweise in Form
einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate E
20 mit Emulsionen der Pffropfpolymerisate B eingesetzt. Geeignete Tetrafluorethylen-
polymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise
von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethy-
25 lenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 1 000 µm und Dich-
ten von 2,0 g/cm³ bis 2,3 g/cm³ und werden von den Firmen DuPont als Teflon und
Dyneon GmbH, (Burgkirchen, Deutschland) unter dem Handelsnamen Hostaflon®
PTFE angeboten.

30 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können wenigstens eines der üblichen
Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, beispielsweise Pentaerythrittrastearat,

Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

5 Die erfindungsgemäße Polycarbonat-Zusammensetzung kann ferner 0 bis 50 Gew.-% feinstteilige anorganische Verbindung mit einem mittleren Teilchendurchmesser von weniger als 200 nm enthalten. Derartige feinstteilige anorganische Verbindungen sind etwa in der US 5 849 827 beschrieben.

10 Die gefüllten bzw. verstärkten Zusammensetzungen können bis zu 60, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die gefüllte bzw. verstärkte Zusammensetzung, Füll- und/oder Verstärkungsstoffe enthalten. Bevorzugte Verstärkungsstoffe sind Glasfasern. Bevorzugte Füllstoffe, die auch verstärkend wirken können, sind Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit.

15 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Zusammensetzung, eines weiteren, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flammenschutzmittels enthalten. Beispielhaft werden als weitere Flammenschutzmittel organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg-, Al-Hydroxid, anorganische Verbindungen wie Antimonoxide, Bariummetaborat, Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid, Molybdänoxid, Ammoniummolybdat, Zinkborat, Ammoniumborat, Bariummetaborat, Talk, Silikat, Siliziumoxid und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen genannt.

20 Als Flammenschutzmittel können weiterhin auch von IPP verschiedene Monophosphatverbindungen, oligomere Phosphatverbindungen oder Mischungen daraus eingesetzt werden. Solche Phosphorverbindungen sind in der EP-A 0 363 608, EP-A 0 345 522 und DE-A 197 21 628 beschrieben.

30 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthaltend die Komponenten A bis E und gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen,

Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleiermittel sowie Antistatika, Füll- und Verstärkungsstoffe werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknietern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcom-
5 poundiert und schmelzextrudiert, wobei die Komponente E vorzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt wird.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl suk-
zessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtempera-
10 tur) als auch bei höherer Temperatur.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Zusammensetzungen eignen sich auf-
grund ihrer ausgezeichneten Flammfestigkeit, insbesondere der kurzen Nachbrenn-
zeit, und ihrer guten mechanischen Eigenschaften und ihre hohe Wärmeformbestän-
15 digkeit zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere solchen mit erhöhten Anforderungen an mechanischen Eigenschaften, insbesondere dann, wenn die Zusammensetzungen längeren thermischen Belastungen ausgesetzt sind.

Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von
20 Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguss hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuse-
teile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer,
für Büromaschinen, wie Monitore, Drucker, Kopierer oder Abdeckplatten für den
Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie sind außerdem auf dem Gebiet der
25 Elektrotechnik einsetzbar, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beispielsweise zur
Herstellung von folgenden Formkörpern bzw. Formteilen verwendet werden:

30 Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge, Radkappen, Gehäuse von Kleintransforma-
toren enthaltenden Elektrogeräten, Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung

und -übermittlung, Gehäuse und Verkleidung für medizinische Zwecke, Massagege-
räte und Gehäuse dafür, Spielfahrzeuge für Kinder, flächige Wandelemente, Gehäuse
für Sicherheitseinrichtungen, Heckspoiler, wärmeisolierte Transportbehältnisse, Vor-
richtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren, Formteile für Sanitär- und
5 Badeausrüstungen, Abdeckgitter für Lüfteröffnungen, Formteile für Garten- und
Gerätehäuser, Gehäuse für Gartengeräte.

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tief-
ziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

10

Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher beschrie-
ben.

Beispiel

Komponente A

- 5 Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,255, gemessen in Methylenchlorid bei 25°C und in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

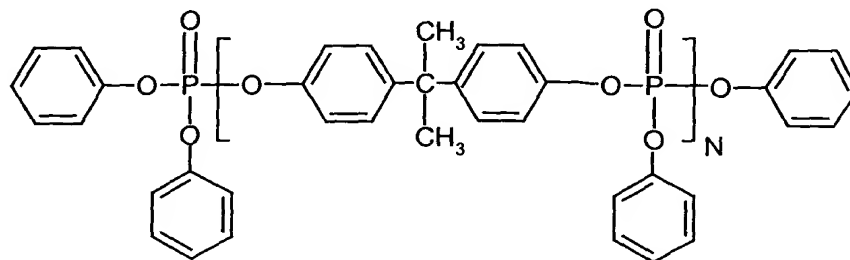
Komponente B

- 10 Pflropfpolymerisat von 40 Gew.-% eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 73:27 auf 60 Gew.-% teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,34 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

15 **Komponente C**

Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Verhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

20 **Komponente D**



- | | | | | |
|----|-----|----------|-------------|------------|
| | D.1 | N = 1,1; | IPP-Gehalt: | 0,1 Gew.-% |
| 25 | D.2 | N = 1,1; | IPP-Gehalt: | 9,0 Gew.-% |

Zur Bestimmung des mittleren N-Wertes werden zuerst die Anteile der monomeren und oligomeren Phosphate durch HPLC-Messungen bestimmt:

Säulentyp: LiChrosorp RP-8

5 Elutionsmittel im Gradienten:

Acetonitril/Wasser 50:50 bis 100:0

Konzentration 5 mg/ml

10 Aus den Anteilen der einzelnen Komponenten Mono- und Oligophosphate werden dann nach bekannten Verfahren die zahlengewichteten Mittelwerte berechnet.

Der IPP-Gehalt des Oligophosphats wurde ebenfalls durch oben beschriebene HPLC-Messung bestimmt.

15 **Komponente E**

20 Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion gemäß Komponente B in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat B zum Tetrafluorethylenpolymerisat E in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,5µm. Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von 0,4 µm.

25

Zur Herstellung der Komponente E wird die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon® 30N der Firma DuPont) mit der Emulsion des SAN-Pfropfpolymerisats B vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wässrigen
30 Lösung von MgSO₄ (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifu-

gation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundiert werden.

5

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen

Das Mischen der Komponenten mit den üblichen Verarbeitungshilfsmitteln erfolgt auf einem 3 l Innenkneteter. Die Formkörper werden auf einer Spritzgussmaschine Typ
10 Arburg 270E bei 260°C hergestellt.

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 an Stäben der Abmessung
80 x 10 x 4 mm.

15

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit a_k wird gemäß ISO 180/1 A durchgeführt.

Die Flammwidrigkeit wird nach UL 94 V bestimmt.

20 Zur Bestimmung der Vergilbungstendenz werden Prüfkörper der Abmessung 60 x 40 x 2 mm (hergestellt bei 260°C) 24 Stunden in einem Umluftofen bei 100°C gelagert und anschließend visuell begutachtet.

Tabelle: Zusammensetzungen und ihre Eigenschaften

	1 (Vgl)	2
Komponenten [Gew.-%]		
A	65,7	65,7
B	7,5	7,5
C	7,5	7,5
D1 (IPP 0,1 %)	-	13,0
D2 (IPP 9,0 %)	13,0	-
E	5,0	5,0
Entformungsmittel (PETS)*	0,4	0,4

	1 (Vgl)	2
Eigenschaften		
a_k [kJ/m ²]	39	45
Vicat B 120 [°C]	99	102
UL 94 V 1,6 mm	V-1	V-0
Gesamtnachwärmzeit [sec.]	60	35
Tendenz zur Vergilbung bei Wärmelagerung	-	+

+ = keine Veränderungen nach Wärmelagerung

- = deutliche Vergilbung nach Wärmelagerung

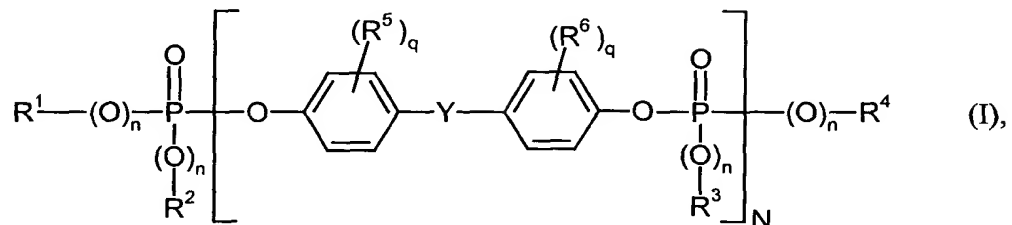
5 * PETS = Pentaerythrittristearat

10 Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung 2 mit einem IPP-Gehalt von 0,1 Gew.-% eine deutlich verbesserte Kerbschlagzähigkeit (a_k), eine verbesserte Wärmeformständigkeit (Vicat B), eine kürzere Nachbrenndauer (UL-94) sowie eine geringere Tendenz zur Vergilbung bei Wärmelagerung als die Zusammensetzung des Vergleichsbeispiels 2 mit einem IPP-Gehalt von 9 Gew.-% aufweist.

Patentansprüche

1. Polycarbonat-Zusammensetzung, enthaltend eine Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I)

5



worin

10 R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , unabhängig voneinander gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 bis C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl substituiertes C_5 bis C_6 -Cycloalkyl, C_6 bis C_{10} -Aryl oder C_7 bis C_{12} -Aralkyl,

15 n unabhängig voneinander 0 oder 1,

q unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3 oder 4,

N 0,1 bis 5,

20 R^5 und R^6 unabhängig voneinander C_1 bis C_4 -Alkyl oder Halogen und

Y Isopropyliden bedeuten,

25 wobei die Zusammensetzung einen Gehalt an Isopropenylphenylphosphat von weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf die Masse der eingesetzten Phosphorverbindung, aufweist.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin der Isopropylphenylphosphatgehalt weniger als etwa 0,5 Gew.-%, insbesondere weniger als etwa 0,2 Gew.-%, bezogen auf die Masse der eingesetzten Phosphorverbindung, beträgt.

5

3. Zusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, die 0,5 bis 20 Gew.-% einer Phosphorverbindung (I) oder einer Mischung von Phosphorverbindungen (I) enthält.

10

4. Zusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, die 0,5 bis 60 Gew.-% eines Pfropfpolymerisats enthält.

5. Zusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, enthaltend

15

- A) 40 bis 99 Gew.-% eines aromatischen Polycarbonats und/oder Polyestercarbonats,

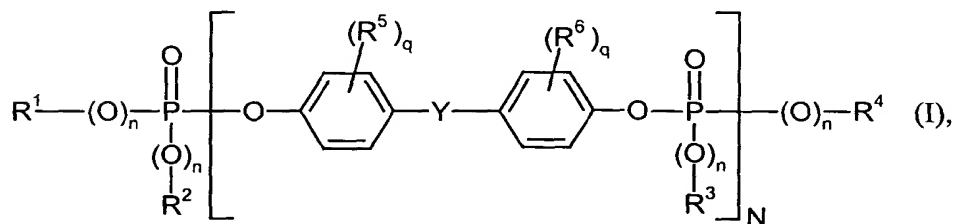
- B) 0,5 bis 60 Gew.-% eines Pfropfpolymerisats,

20

- C) 0 bis 45 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polymers, ausgewählt aus der Gruppe der Vinyl(co)polymerisate und Polyalkylenterephthalate,

- D) 0,5 bis 20 Gew.-% einer Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I)

25



worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , Y , N und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

E) 0 bis 5 Gew.-% fluoriertes Polyolefin.

5

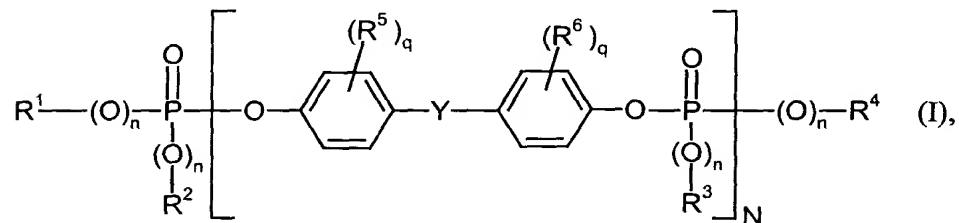
6. Zusammensetzungen nach einem der vorangegangenen Ansprüche, enthaltend mindestens ein Additiv aus der Gruppe, bestehend aus Stabilisatoren, Pigmente, Entformungsmittel, Fließhilfsmittel und/oder Antistatika, Füll- und Verstärkungsstoffe.

10

7. Formkörper, erhältlich aus einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

8. Verwendung von Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (I)

15



worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , Y , N und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, mit einem Gehalt an Isopropenylphenylphosphat von weniger als etwa 1 Gew.-%, bezogen auf die Masse der eingesetzten Phosphorverbindung, als Flammenschutzmittel in Polycarbonat- und/oder Polyester-carbonat-Zusammensetzungen.

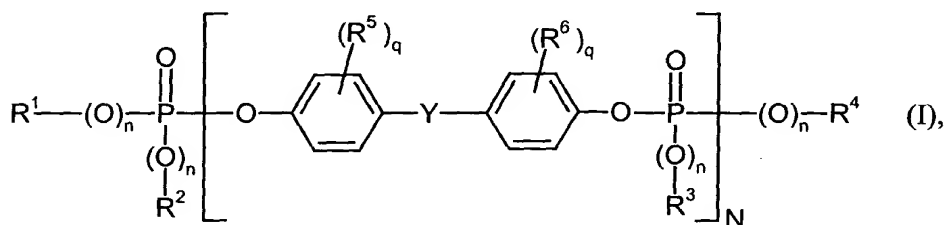
20

9. Verwendung gemäß Anspruch 8, wobei die Phosphorverbindung einen Isopropylphenylphosphatgehalt von weniger als etwa 0,5 Gew.-%, insbesondere weniger als etwa 0,2 Gew.-%, bezogen auf die Masse der eingesetzten Phosphorverbindung, aufweist.

25

Flammwidrige Polycarbonat-Zusammensetzungen**Zusammenfassung**

Die Erfindung betrifft flammwidrige Polycarbonat-Zusammensetzungen, enthaltend eine Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I)



worin

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , unabhängig voneinander gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 bis C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl substituiertes C_5 bis C_6 -Cycloalkyl, C_6 bis C_{10} -Aryl oder C_7 bis C_{12} -Aralkyl,

n unabhängig voneinander 0 oder 1,

q unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3 oder 4,

N 0,1 bis 5,

R^5 und R^6 unabhängig voneinander C_1 bis C_4 -Alkyl oder Halogen und

Y Isopropyliden bedeuten,

wobei die Zusammensetzung einen Gehalt an Isopropenylphenylphosphat von weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf die Masse der eingesetzten Phosphorverbindung, aufweist, die einen ausgezeichneten Flammschutz, sehr gute mechanische Eigenschaften und eine hohe Wärmeformbeständigkeit liefern.